Untersuchung

über

einige Naphtalin-Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung

der

philosophischen Doctorwürde

in

Göttingen

von

Ferdinand Lossen

aus Coblenz.

ACAD. LUGD. BAT.

Halle,

Druck von W. Plötz.

1867.

Untersuchung

über

einige Naphtalin-Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung

der

philosophischen Doctorwürde

in

Göttingen

von

Ferdinand Loosen

aus Coblenz.

Halle,

Druck von W. Plötz.

1867.

Das Naphtalin, im Jahre 1820 von Garden*) in dem Steinkohlentheer entdeckt, ist seit dieser Zeit häufig Gegenstand der Untersuchungen der hervorragendsten Chemiker gewesen. Die chemische Literatur weist eine Reihe der interessantesten Arbeiten über diesen Körper auf.

Ueber den Ursprung desselben, war man Anfangs verschiedener Meinung. Dumas nahm an, das Naphtalin sei in der Steinkehle fertig gebildet enthalten. Reichenbach**) hat dem entgegen bewiesen; dass es sich nicht in jedem Theere finde, dass vielmehr sein Vorkommen in demselben abhängig sei von der Temperatur, bei welcher derselbe erzeugt worden, dass folglich das Naphtalin nicht schon gebildet in den Steinkohlen enthalten sein könne. Es ist das Naphtalin in der Natur nicht fertig gebildet aufgefunden worden. Jene durch geologische Processe gebildeten und unterirdisch angehäuften Kohlenwasserstoffgemische, die verschiedenen Erdöle, welche man jetzt dem Laboratorium der Natur entnimmt, das moldauische

*) Annals of Philos. by Thomsen XV. p. 74.

**) Poggendorffs Annal. d. Phys. Bd. 28. 484.

Erdwachs (Ozokerit) enthalten kein Naphtalin. Dagegen tritt dieser Körper als häufiges, fast stetes Product der trockenen Destillation organischer Körper auf, vorausgesetzt, dass die Temperatur während derselben eine genügende Höhe erreicht hat.

Ueber die Art und Weise der Entstehung dieses Körpers bei der trockenen Destillation organischer Körper, hatte man bis in die neueste Zeit keine klaren Vorstellungen. Die verbreiteste Annahme war die, das Naphtalin bilde sich bei derselben aus noch complicirter zusammengesetzten Körpern durch Zerfallen derselben. Aus den neuesten sehr interessanten Untersuchungen von Berthelot*) scheint hingegen hervorzugehen, dass gerade das Umgekehrte der Fall ist, dass die Bildung des Naphtalins aus viel einfacheren Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff durch progressive Condensation unter Austritt von Wasserstoff geschieht. Diese Entdeckung Berthelot's verspricht auch für die Technik von hohem Interesse zu werden, indem dadurch der Weg zur willkührlicheren Erzeugung bestimmter Producte der trockenen Destillation vorgeschrieben erscheint.

Zum Studium des Naphtalin's und seiner Abkömmlinge war vor Allem die Kenntniss seiner Zusammensetzung erforderlich. Der Ermittelung derselben stellte sich jedoch einige Zeit ein Hemmniss entgegen, die Unrichtigkeit des früheren Atomgewichtes des Kohlenstoffs, welche sich bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes einer daran so reichen Verbindung so auffallend bemerkbar machte, dass sich Dumas und Stas zu

*) Compt rend. 62, 905 und 947.

einer Revision dieses Atomgewichtes veranlasst sahen. Wir verdanken diesem Umstande die classischen Arbeiten dieser beiden Chemiker über dieses Atomgewicht und dessen Berichtigung.

Faraday bestimmte nun das relative Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff im Naphtalin und fand dasselbe durch die Zahlen 5 und 2 ausgedrückt. Die Arbeiten Laurents führten zur Vervierfachung dieser Zahlen zur Molekularformel $C_{20} H_8 = C_{10} H_8$.

Diese Zusammensetzung ward durch eine Reihe von Untersuchungen bestätigt, welche das Studium der Derivate des Naphtalins zum Gegenstande hatten, deren Entstehung unter Annahme derselben leicht verständlich ist. Namentlich war es Laurent, der, ausserordentlich fruchtbar in Darstellung von Naphtalinderivaten, unter Anderen in rascher Aufeinanderfolge*) Bericht erstattete über drei und vierzig neue Naphtalin-Abkömmlinge.

Mit der Mehrung dieser Derivate wuchs aber auch die Verschiedenheit der Anschauungen über dieselben und der Nomenclaturen, welche jene im Gefolge hatten. Die Uebersicht über die grosse Zahl der neuen Körper ward hierdurch gerade nicht erleichtert.

Erst die Ansicht Kolbe's über die chemische Construction der organischen Radicale **), welcher das Naphtalin als die Was-

*) Revue Scientif. et Industrielle XI. 361. XII. 193. XIII. 66. XIV. 74. 313.

**) Annal. der Chem. & Pharm. Bd. LXXVI. S. 40.

serstoffverbindung des Radicals Naphtyl betrachtete, ermöglichte die leichtere Sichtung und Gruppirung derselben. Kolbe selbst gab eine Zusammenstellung der bis dahin bekannten Naphtylverbindungen. Seine Ansicht über das Naphtalin ist jetzt die allgemein angenommene, und hat das Studium dieses Körpers wesentlich erleichtert.

Zur weitern Förderung der Kenntniss der Naphtylgruppe waren übrigens auch noch andere Momente wirksam. Die Aussicht, die Strecker eröffnete, aus dem Naphtalin, resp. der Chlornaphtalinsäure durch Ersetzung des Chloratoms in derselben durch Wasserstoff das Alizarin, den Farbstoff aus Krapp (Rubia tinctorum) darstellen zu können; gab zu vielen Untersuchungen Veranlassung. Man hat sich in dieser Erwartung getäuscht gesehen, und wird dies wohl auch bleiben müssen, da neuere Untersuchungen *) die von Wolff & Strecker für die Zusammensetzung des Alizarins aufgestellte Formel nicht haltbar erscheinen lassen.

Ferner wird bei der Verarbeitung des Steinkohlentheeres auf mannichfaltige Producte, welche sich jetzt zu einem eigenen Zweige der chemischen Technick ausgebildet hat, Naphtalin in grösserer Menge gewonnen. Das Verlangen nach Verwerthung dieses Körpers forderte zu weiterem Studium in

---

*) 1) Bolley. Ueber Krappfarbestoffe. Schweizer polyt. Zeitsch. 11. 112. 1866.

2) H. Köchlin. Ueber ein Reductionsproduct der Chlornaphtalinsäure. Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. XXXV. p. 438.

3) Gries & Martius. Ueber eine dem Alizarin isomere Verbindung. Annal. der Chemie & Pharm CXXXIV. 375.

Richtungen auf, welche durch Analogien mit den Verbindungen des Phenyls vorgezeichnet waren. Früchte desselben sind bereits die Einführung von Naphtalinfarbstoffen in die Technik, die Fabrikation von Benzoësäure aus Naphtalin resp. Phtalsäure, welche bereits in grösserem Maasstabe betrieben wird.

Trotz der vielseitigen Untersuchung des Naphtalins ist jedoch bis jetzt eine Seite fast gänzlich unberücksichtigt geblieben, das Studium der Producte der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf dasselbe. Es sind hierüber nur einige Versuche von Laurent bekannt. Untersuchungen in dieser Richtung sind es, welche ich in nachstehender Abhandlung mittheile.

Producte der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtalin.

I.

Ueber Einwirkung einer Lösung von übermangansaurem Kali auf Naphtalin.

Wird Naphtalin mit einer siedenden Lösung von übermangansaurem Kali, gleichviel, ob dieselbe verdünnt oder concentrirt ist, behandelt, so tritt Reduction der Uebermangansäure zu Mangansuperoxyd ein. Die Lösung wird farblos unter Abscheidung des Mangansuperoxyds. Das überstehende Naphtalin ist vollständig farblos, vollständig flüchtig, zeigt den richtigen Schmelzpunkt und aus der Lösung desselben in Alkohol bleibt beim Verdunsten nur Naphtalin zurück. Es enthält also kein neues Gebilde.

Die wässrige Lösung von dem Niederschlage von Mangansuperoxyd getrennt, reagirt stark alkalisch. Säurezusatz macht eine Menge Kohlensäure entweichen. Eingeengt, mit Schwefel-

säure übersättigt, und mit Aether geschüttelt giebt sie an denselben einen sauren Körper ab. Die mit Aether erschöpfte Lösung enthält nichts Organisches mehr. Beim Abziehen des Aethers bleibt ein farbloser krystallinischer Rückstand, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren aus derselben farblose, glänzende, dünne Blätter, welche getrocknet Aehnlichkeit mit Naphtalin haben. Beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhält man wohlausgebildete rechtwinklige Tafeln. In einer Proberöhre erhitzt schmelzen diese Krystalle und man erhält neben Wasser ein Sublimat aus langen vierseitigen Nadeln bestehend. Dieses ganze Verhalten lässt keinen Zweifel darüber, dass dieser Körper Phtalsäure, dieses Sublimat Phtalsäureanhydrid ist.

Eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ergab aus

0,3643 Grammen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz

0,7713 CO_2 entsprechend 0,2103 C und
0,1283 H_2O - 0,01426 H

Gefunden	Berechnet	
C 57, 74%	57, 8	C_8=96
H 3, 91	3, 6	H_6= 6
O 38, 35	38, 6	O_4=64
100, 00	100, 00	166

Die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge enthält keine andern Körper. Es ergiebt sich hieraus, dass bei dieser

Oxydationswirkung blos Phtalsäure entsteht. Aus der Menge des kohlensauren Kalis ist zu schliessen, dass auch diese bei weiterer Einwirkung weiter zu Kohlensäure verwandelt wird. Die Menge der Phtalsäure erschien im Verhältnisse zu der der Kohlensäure und dem angewandten Naphtalin eine verhältnissmässig geringe.

II.

Einwirkung eines Gemisches von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Naphtalin.

Hierüber ist von Laurent*) einiges mitgetheilt. Er beschreibt eine Säure Acide naphtessique von der Zusammensetzung $C_{10} H_6 O_4$, welche er bei der Behandlung von Naphtalin mit obengenanntem Gemische erhalten haben will. Laurent sagt ungefähr Folgendes:

Bringt man Naphtalin mit zweifach chromsaurem Kali und etwas Wasser und Schwefelsäure zusammen, so wird es bei mehr Wasser schwach, bei weniger Wasser stärker angegriffen. Behandelt man nun die Masse mit Wasser, filtrirt vom unveränderten Naphtalin ab, und überlässt die Lösung 1 bis 2 Monate sich selbst, so krystallisirt Chromalaun, anfangs rein, dann mit weissen, stecknadelknopfgrossen Körnern bedeckt aus. Diese, in Weingeist aufgelöst, bleiben beim Verdunsten der Lösung als krystallinische Masse zurück, die durch Sublimation

*) Rev. scient. 14. 560.
Compt. rend 21. 36. Gmelin Handbuch Bd. 7. S. 8. und 26.

zu reinigen ist. Dieser Körper krystallisirt in rhombischen Nadeln und schmilzt bei 100°. Die Säure löst sich wenig.

Die Analyse ergab Laurent folgende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
10 C	— 120 —	63. 14%	62. 94%
6 H	— 6 —	3. 16%	2. 93%
4 O	— 64 —	33. 70%	34. 13%
$C_{10} H_6 O_4$	— 190 —	100. 00 —	100. 00

Laurent bemerkt selbst. „Nach einem vorläufigen Versuche ist das Atomgewicht viel kleiner als es nach dieser Formel sein müsste."

Diesen Versuch Laurent's habe ich wiederholentlich in der beschriebenen Weise nachgeahmt. Ich habe dabei stets den sauren Körper in der beschriebenen Weise ausgeschieden gefunden, aber dieser Körper erwies sich stets als Phtalsäure, und ich kam bald zu der Annahme, dass sich hier Laurent wohl in irgend einer Weise getäuscht haben müsse, dass auch er Phtalsäure in Händen gehabt habe. Er giebt an, dass die Säure durch Sublimation zu reinigen sei, und es geht aus seiner Mittheilung hervor, dass er dieses Sublimat zu seiner Analyse benutzt hat. Da aber das Sublimat der Phtalsäure das Phtalsäure — Anhydrid ist, so erklärt sich Laurent's Irrthum einfach durch die Vergleichung seiner Zahlen mit den für dieses berechneten

	Berechnet.	
	für $C_{10} H_6 O_4$	für $C_8 H_4 O_3$
Laurent's Zahlen.	Naphtessäure.	Anhydrid der Phtalsäure.
C 62. 94%	C 63. 16%	C 64. 9%
H 2. 93%	H 3. 16%	H 2. 7%

Passt auch der Kohlenstoffgehalt besser mit der für $C_{10} H_6 O_4$ berechneten Zahl, so stimmt doch auf jeden Fall der gefundene Wasserstoffgehalt so genau, wie dies gewöhnlich der Fall ist, mit der für Phtalsäure-Anhydrid berechneten.

Ich habe das in beschriebener Weise erhaltene Sublimat der Analyse unterworfen:

0,4453 geschmolzenen Sublimats gaben
1,045 CO_2 und 0,1123 H_2O entsprechend
0,285 C - 0,0125 H

	verlangt für $C_8 H_4 O_3$
und C 64. 00%	64. 9%
H 2. 80%	2. 7%

Zur weitern Controlle habe ich das Silbersalz der Säure dargestellt, indem ich die Lösung der Ammoniakverbindung, welche nicht als phtalsaures Ammoniak zu verkennen war, mit einer Lösung von Silbersalpeter versetzte, den entstandenen Niederschlag auswusch und bei Lichtabschluss wiederholt umkrystallisirte. Das Silbersalz besteht aus perlglänzenden Schuppen und verpufft bei schnellem Erhitzen, ganz wie von dem phtalsauren Silber angegeben.

0,3255 Gram. des über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes gaben

0,1848 Gram. Ag. = 56. 78% Ag.
0,2830 - CO_2 = 0,0772 C = 23. 71% C
0,0320 - H_2O = 0,0036 H = 1. 09% H.

Gefunden.	Berechnet. für $C_8 H_4 Ag_2 O_4$
C 23. 71%	C 25. 25%
H 1. 09%	H 1. 05%
Ag. 56. 78%	Ag. 56. 85%
O — —	O 16. 85%
	100. 00

Die Analyse dieser Verbindung lässt sich schwierig ausführen, weil dieselbe äusserst leicht verpufft. Ich habe die Substanz desshalb mit geglühtem Quarzpulver gemischt verbrannt. Die Differenz im gefundenen Kohlenstoffgehalte ist hiernach leicht erklärlich.

Bei Bestimmung des Schmelzpunktes des von mir erhaltenen Phtalsäure-anhydrids fand ich denselben abweichend von dem von Laurent Angegebenen und in alle Lehrbücher Uebergegangenen. Ich fand denselben bei Anhydrid, welches durch einmalige Sublimation aus Phtalsäure erhalten war, bei 131° C. Die grosse Differenz zwischen diesem und dem von Laurent angegebenen 105° veranlasste mich, die Bestimmung zu wiederholen. Zu diesem Versuche nahm ich vollständig reine, auf verschiedene Weise dargestellte Phtalsäure, welche durch Schmelzung und längeres Erhitzen bis zum Siedepunkte des Anhydrids vollständig in dieses übergeführt wurde. (Dieser Siedepunkt liegt bei 276° C.) Die mit grösseren Mengen auf's sorgfältigste ausgeführten Bestimmungen ergaben übereinstimmend 128° C. als Schmelzpunkt. 105° Réaumur entsprechen gerade 131° Celsius. Es scheint hiernach, dass Laurent die Bestimmung mit einem Anhydride, welches noch etwas Phtalsäure enthielt uud mittelst eines Réaumurschen Thermometers ausgeführt hat.

Den Schmelzpunkt der Phtalsäure habe ich bei 184° C. gefunden. Die Säure schmilzt unter heftiger Wasserdampfentwickelung und Uebergang in Anhydrid.

Als zweites Product der Einwirkung erwähnten Gemisches auf Naphtalin beschreibt Laurent*) eine schön rosenrothe

*) Compt. rend. 21. 26.

Substanz, Carminaphtone, für die er die Zusammensetzung $C_9 H_4 O_4$ angiebt.

Man erhält diesen Körper durch Behandlung des bei der Operation überschüssigen, jetzt gelbbraun gefärbten Naphtalins, mit einer kochenden Lösung von Alkalien, am besten von kohlensaurem Natron. Man erhält eine tiefbraun gefärbte Lösung aus der sich beim Uebersättigen mit Säure rothe Flocken abscheiden. Die Farbe dieser Flocken ist nicht gleichbleibend bei verschiedenen Operationen, und hängt von der kürzeren oder längeren Dauer der Einwirkung der alkalischen Lösung, in welcher der Körper mit Begierde Sauerstoff zu absorbiren scheint, ab. Dass dasselbe nicht ein unmittelbares Product der Oxydationswirkung des Gemisches ist, zeigt sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des überschüssigen gelbbraunen Naphtalins. Neben Naphtalin zeigt sich in dem Rückstande derselben nur ein braungelbes Harz. Bei der Behandlung dieser Lösung mit Sodalösung kann man einen schnellen Farbenübergang von gelbbraun durch grün, und rothbraun beobachten, langsamer zeigt sich derselbe bei der Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Harzes.

Schüttelt man die Salzlösung, welche die rothen Flocken suspendirt enthält, mit Aether, so nimmt derselbe den Niederschlag auf. Die carmoisin- bis braunrothe Lösuug zeigt beim Verdunsten, dass sie ein Gemisch von Körpern gelöst enthält. Der Rückstand derselben besteht nämlich aus braungelben und carmoisinfarbenen Krusten. Alkohol löst den braunen Körper mit Zurücklassung des rothen, — Man hat keinen Anhalt für die Reinheit des letzteren Körpers, da derselbe

ganz unkrystallinisch und in Lösung äusserst veränderlich erscheint. Das Endproduct der Oxydation desselben scheint mir der ihn begleitende hellbraune Körper zu sein. Beide verhalten sich als schwache Säuren. Letzteres Product werde ich bei den Producten der Oxydationswirkung eines Gemisches von Braunstein und Schwefelsäure auf Naphtalin, bei welchem derselbe in grösserer Menge erhalten wird, beschreiben.

Erwähnen will ich hier noch, dass ein Gemisch von Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure dieselbe Oxydationswirkung auf Naphtalin äussert, wie ein Gemisch von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

III.

Producte der Oxydationswirkung eines Gemisches von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure auf Naphtalin.

Ein Gemisch von gepulvertem Braunstein und mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen energisch auf Naphtalin ein. Es entweicht unter starkem Schäumen viel Kohlensäure und das geschmolzene Naphtalin färbt sich intensiv gelbroth und wird zähflüssig. Ich nahm diese Operation in einer geräumigen Retorte vor, der eine gekühlte Vorlage angelegt war, aus welcher ich von Zeit zu Zeit das mit den Wasserdämpfen übergegangene Naphtalin nebst dem condensirten Wasser in die Retorte zurückgab. Die Einwirkung unterbrach ich, als das Product zähflüssig geworden und nur wenig Naphtalin mehr mit den Wasserdämpfen überging. Verdünnt man nun den Retorteninhalt mit Wasser und trennt das Ungelöste durch Filtration von der Manganvitriollösung, so erhält man eine harzige spröde braunrothe Masse mit unverändertem Mangansuperoxyde gemischt. — Aus der Lösung des Manganvitriols krystallisirt beim Erkalten und weiter beim Einengen derselben ein Körper in sternförmig gruppirten rhombischen Tafeln. Dieses Product ist Phtalsäure, wie sich bei der Reinigung und näheren Untersuchung ergab.

Kocht man das Gemenge von Mangansuperoxyd und harziger Masse nun mit Alkohol wiederholt aus, bis derselbe nur

noch schwach gefärbt erscheint und überlässt die vereinigten rothgelben Auszüge der Abkühlung, so scheidet sich zuerst eine ziemliche Menge eines rothen Harzes in Tropfen aus, welche sich zu einer Masse vereinigen. Beginnt dann die Abscheidung gelber Warzen auf derselben, so giesst man zweckmässig die Flüssigkeit ab und erhält nun eine Krystallisation einer grösseren Menge eines Körpers in dieser Form. Von noch anhängendem rothen Harze befreit man denselben durch Entfärben der alkoholischen Lösung durch viel Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. So gereinigt stellt derselbe perlmutterglänzende Blättchen von sehr schwachgelber Farbe dar. Nur durch Sublimation gelang es mir, den Körper vollständig farblos zu erhalten.

Aus Aether, in welchem der Körper viel leichter löslich ist als in Alkohol, krystallisirt derselbe in moosförmigen Anhäufungen, an denen keine bestimmte Krystallform erkennbar ist. Beim langsamen Erkalten einer Lösung desselben in Aether-Alkohol erhält man denselben dagegen in vollständig ausgebildeten regulair erscheinenden Octaëdern krystallisirt. Schwefelkohlenstoff löst den Körper in grosser Menge. Benzin verhält sich ähnlich wie Alkohol, auch krystallisirt er in derselben Form aus diesem Lösungsmittel.

Der Körper schmilzt bei 154° C. ist vollständig flüchtig und verbrennt mit stark russender Flamme. Der Siedepunct desselben liegt über dem des Quecksilbers. Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes seines Dampfes konnte wegen Mangel an geeigneten Apparaten nicht ausgeführt werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2726 Grm. der geschmolzenen Substanz gaben

0,9442 C O_2 = 0,2575 C = 94. 45% C und
0,1415 H_2 O = 0,0158 H = 5. 77% H

II. 0,2920 Grm. Substanz gaben

1,0067 C O_2 = 0,2746 C = 94. 35% C
0,1500 H_2 O = 0,0167 H = 5. 73% H

Im Mittel	Berechnet für C 20 H 14		
C 94. 40%	C 49. 49%	C 20	240
H 5. 75%	H 5. 51%	H 14	14
100. 15.	100. 00.		254.

Der geringe Wasserstoffgehalt, welcher ja fast stets etwas zu hoch gefunden wird, erlaubte nicht das relative Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff aus den gefundenen Zahlen zu berechnen.

Nachstehend beschriebener Körper, das Dibrom-dinaphtyl giebt Aufschluss über dieses Verhältniss.

Es entsteht derselbe aus dem soeben beschriebenen Kohlenwasserstoffe, dem Dinaphtyl, durch Einwirkung der entsprechenden Brommenge unter Austritt von Wasserstoff.

$$C_{20} H_{14} + 4 Br = C_{20} H_{12} Br_2 + 2 H Br$$

Das Dinaphtyl entsteht aus dem Naphtalin durch directe Oxydation.

$$2 \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_7 \\ H \end{matrix} \right\} + O = \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_7 \\ C_{10} H_7 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$$

Auf welche Weise dasselbe noch erhalten werden kann, wird weiter unten beschrieben werden.

Dibromdinaphtyl $C_{20} H_{12} Br_2$ erhält man wie oben bemerkt.

Ein zweckmässiger Apparat zu seiner Darstellung besteht aus einem Systeme von runden Glasscheiben, welche in dünner Lage mit dem Kohlenwasserstoffe bestreut, so übereinander ge-

schichtet sind, dass genügend grosse Zwischenräume zur Circulation der Bromdämpfe bleiben. Man erreicht dies durch dazwischenlegen von Stücken eines dicken Glasscherbens. Das System steht auf einem flachen Gefässe, welches etwas Wasser zur Absorbtion des H Br enthält und ist mit einem andern, in welche das abgewogene Brom gegeben wird, abgeschlossen. Das ganze auf einer Glasplatte stehende Gebäude ist mit einer Glasglocke bedeckt. Ist das Brom im obern Gefässe verschwunden und der Luftraum in der Glocke nur noch wenig von Bromdämpfen gelb gefärbt, so sammelt man die entstandene Bromverbindung und kocht sie zur Trennung von mehr gebromtem Producte und unverändertem Dinaphtyl mit Alkohol aus, in welchem das Dibromdinaphtyl fast unlöslich ist. Man erhält so die Verbindung als weisses Pulver, dessen Lösung in siedendem Benzol dieselbe in sehr schönen Linien, langen, farblosen, stark lichtbrechenden dünnen monoclinischen Prismen ausfallen lässt.

I. 0,2277 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,206 Grm. Ag Br = 0,08767 Br = 38. 46%.

II. 0,2453 Grm gaben 0,223 Ag Br = 0,0949 Br = 38. 71%.

Im Mittel gefunden. Berechnet für $C_{20} H_{12} Br_2$

38. 59% Brom 38. 84% Brom

Das Dibromdinaphtyl ist unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 115° Cels, ist in Alkohol fast nicht, in Aether etwas mehr löslich; siedendes Benzol (unter 120° siedendes Benzol des Handels) nimmt eine grössere Menge auf und lässt beim Erkalten fast die ganze gelöste Menge schön krystallisirt ausfallen. Man erhält die Verbindung aus dieser Lösung am besten rein. Aus

einem Gemisch von Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff in welch' letzterem das Dibromdinaphtyl äusserst leicht löslich ist, erhält man dasselbe bei freiwilliger Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs aus derselben in grösseren Krystallen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab aus 0,3685 Grm. bei 100° getrockneter Verbindung

$$0{,}7854\ C\,O_2 = 0{,}2142\ C = 58.\ 12\%\ C$$
$$0{,}1051\ H_2O = 0{,}01168\ H = 3.\ 17\%\ H$$

gefunden	berechnet für $C_{20}H_{12}Br_2$	
C — 58. 12%	240	— 58. 25%
H — 3. 17%	12	— 2. 91%
Br — 38. 59%	160	— 38. 84%
99. 88	Aeq. 412	100, 00

Das Dibromdinaphtyl zeigt eine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit. Alkoholische Kalilösung, Cyankaliumlösung, Ammoniaklösung, essigsaures Kali, essigsaures Silber mit demselben längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt, lassen dasselbe vollständig unverändert.

Rauchende Salpetersäure löst die Verbindung beim Erwärmen unter Bildung einer Nitroverbindung auf, welche durch Wasser in gelben Flocken ausgefällt wird. Aus der Lösung in siedendem Alkohol fällt die Verbindung in gelben Harzkügelchen. Ich habe dieselbe noch nicht untersucht, weil man keinen Anhalt zu ihrer Reindarstellung in kleinerer Menge hat.

Hexabromdinaphtyl $C_{20}H_8Br_6$

Wird Dinaphtyl mit einem Ueberschuss von Brom übergossen, so tritt heftige Reaction ein; die Masse erwärmt sich

stark und es entweicht viel Bromwasserstoffgas. Löst man nun das Product der Einwirkung in Schwefelkohlenstoff, schüttelt mit Natronlösung und verdunstet das Lösungsmittel, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, gelbe, harzige Masse. Dies Product löst sich leicht in Aether, weniger in Alkohol, und auf Zusatz desselben zur ätherischen Lösung wird das Gelöste zum grossen Theile in Gestalt eines gelben Pulvers ausgefüllt. Unter dem Mikroskope erscheint dasselbe aus kleinen gelben gleichgrossen Harzkügelchen bestehend.

Eine Bestimmung des Bromgehaltes dieses über Schwefelsäure getrockneten Pulvers ergab Folgendes:

Aus 0,262 Grm. Substanz
0,4081 Ag Br = 0,1736 Br
entsprechend 66. 27% Br.

Für $C_{20} H_8 Br_6$ berechnet sich 65,93% Br. In diesem Endproduct der Einwirkung des Broms auf Dinaphtyl, welches ich Hexabromdinaphtyl nennen will, sind also 6 Atome Wasserstoff durch Brom ersetzt.

Es gelingt leicht durch nascirenden Wasserstoff an Stelle dieses Broms wieder Wasserstoff einzuführen. Schüttelt man die Lösung des Körpers in Aether-Alkohol, dem etwas Wasser zugesetzt ist unter zeitweiligem Erwärmen mit Natriumamalgam, so bemerkt man keine Wasserstoffentwickelung, die gelbe Farbe der Lösung schwindet und man erhält jetzt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig reines Dinaphtyl, (dasselbe war Bromfrei, hatte den Schmelzpunnt 154° C. und zeigte im Uebrigen alle Eigenschaften des Dinaphtyls.)

Hexachlordinaphtyl $C_{20} H_8 Cl_6$.

Chlor wirkt viel energischer auf den Kohlenwasserstoff. Es entsteht sofort ein harzartiges Product und es ist mir nicht gelungen ein dem Dibromdinaphtyl entsprechendes Chlorsubstitutionsproduct darzustellen. Das endliche Product der Einwirkung des Chlors enthält wie das des Broms sechs Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Man erhält diesen Körper auf folgende Weise:

Leitet man durch eine Lösung des Dinaphtyls in Schwefelkohlenstoff so lange Chlorgas, bis dasselbe selbst bei gelindem Erwärmen nicht mehr absorbirt wird, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr, sondern nur Chlor entweicht, wäscht man dann die Lösung des Productes in Schwefelkohlenstoff durch aufeinanderfolgendes Schütteln mit kalter Natronlösung und Wasser, und verdunstet man endlich das Lösungsmittel, so bleibt eine harzige, gelbe Masse als Rückstand, die in Aether gelöst und mit Alkohol ausgefällt wird. Das so erhaltene gelbe Harzpulver hat ganz das Aussehen der vorher beschriebenen Bromverbindung. Beide backen schon unter dem Siedepunkte des Alkohols klebrig zusammen und schmelzen bei etwas höherer Temperatur.

Die geschmolzene Masse lässt sich wie geschmolzener Schellack in lange Fäden ziehen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fangen beide Verbindungen an sich unter Brom- resp. Chlorwasserstoffaustritt zu zersetzen. Sie sind also nicht unzersetzt flüchtig.

Chlorbestimmungen mit Producten verschiedener Darstellungen angestellt gaben:

I. Aus 0,3105 Grm. geschmolzener Substanz
0,5781 Ag Cl = 0,14293 Cl = 46. 03%
II. Aus 0,3068 Grm. geschmolzener Substanz
0,5770 Ag Cl = 0,14266 Cl = 46. 49%

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{20} H_8 Cl_6$
46. 26% Cl	46. 19% Cl

Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich das Hexachlordinaphtyl wie das Hexabromdinaphtyl, es wird, auf gleiche Weise mit Natriumamalgam behandelt, in Dinaphtyl zurückverwandelt.

Tetranitrodinaphtyl $C_{20} H_{10} (NO_2)_4$

erhält man bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf Dinaphtyl. Trägt man Dinaphtyl in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure ein, so erfolgt unter Erwärmung vollständige Lösung. Giesst man die orangegelbe Lösung in Wasser, so fällt die gebildete Nitroverbindung in gelben Flocken aus. Zur Reinigung genügt es, dieselbe mit Wasser zu waschen und aus der siedend bereiteten alkoholischen Lösung durch Abkühlung ausfallen su lassen.

Man erhält so ein, je nach der Dauer und der dadurch bedingten, Grösse der einzelnen Kügelchen, orange bis gelborangefarbenes Pulver.

Unter dem Mikroskope erscheint dasselbe aus feinen, durchsichtigen, harzartigen Kügelchen bestehend.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung und verpufft weiter erhitzt nach Art dieser Nitroverbindungen unter Abscheidung von Kohle.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab aus

I. 0,3082 Grm. Substanz
0,6236 „ $C O_2$ = 0,17007 C und
0,0716 „ $H_2 O$ = 0,00796 H
entsprechend 55. 18% C und 2. 58% H

II. 0,4744 Grm. Substanz von anderer Darstellung herrührend

53, 1 C C Stickgas bei 9, 3° C und 0,7558 Meter Barometerstand feucht gemessen

entsprechend 13. 3% Stickstoff.

			für $C_{20} H_{10} (N O_2)_4$ berechnet	gefunden
C	20	240	55. 3%	55. 18
H	10	10	2. 3%	2. 58
N	4	56	12. 9%	13. 30
O	8	128	29. 5%	28. 94
	Aeq.	434	100	100

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Nitroverbindung mit Zinnchlorür oder Zinn- und Salzsäure habe ich eine kleine Menge einer Base erhalten. Die Menge war zu gering, um weiter untersucht werden zu können, als auf einige Reactionen. Die Base, sowie ihre Salze erschienen äusserst veränderlich. In Berührung mit Luft bräunen sich dieselben bald, und es ist die Reindarstellung derselben dadurch sehr erschwert. Chromsaures Kali erzeugt in den Lösungen ihrer Salze schön blaue oder violette Färbung und Niederschlag. Durch weitere Einwirkung wird die Farbe jedoch in schmutziges Braun verändert.

Salpetersäure erzeugt rothe Färbung, die jedoch bald in Gelb übergeht.

Vielleicht gelingt es glücklichern Händen bei Anwendung geeigneterer Reductionsreagentien die Verbindung in grösserer Menge darzustellen und zu studiren.

Ich habe unter den Producten der Oxydationswirkung eines Gemisches von chromsaurem Kali und Schwefelsäure eines braunen Körpers Erwähnung gethan. — Aus dem rothen Harze, welches ich als neben dem Dinaphtyl erhalten beschrieb, wird dieser Körper in grösserer Menge durch Behandlung desselben mit siedender Kalilösung gewonnen. Man erhält hierbei eine tiefbraune Lösung, welche durch Filtriren vom Ungelösten, einem harzigen Rückstande (einem Gemische von Dinaphtyl und wahrscheinlich dem mit Dinaphtyl polymeren Kohlenwasserstoffe, der weiter unten beschrieben ist) getrennt, auf Zusatz von Säuren den Körper ausfallen lässt. Der Körper ist eine Säure und ist als Kalisalz in Lösung gewesen. Zur Reinigung löst man den gesammelten und ausgewaschenen blassbraunen Niederschlag in Natron oder Kalilösung und versetzt mit einer Lösung von essigsaurem Blei. Der entstandene braune Niederschlag wird durch Decantation, dann auf dem Filter ausgewaschen und endlich in Wasser suspendirt unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag von Schwefelblei und freier Säure wird nach dem Auswaschen mit siedendem Alkohol extrahirt, der Alkohol von der Lösung abgezogen und der Säure-Rückstand mit Aether aufgenommen, Es bleibt hierbei etwas Kieselsäure zurück, welche von der Einwirkung des Kali auf die Gefässe herrührt. Beim Abziehen des Aethers hinterbleibt die Säure als hellbraune, harzige, spröde, durchscheinende Masse. Es ist diese Säure vollständig

unkrystallisirbar. Alkalien lösen die Säure mit intensivbrauner Farbe. Die Verbindungen mit denselben sind äusserst löslich in Wasser und Alkohol und ebenfalls unkrystallisirbar, beim Verdunsten zur Trockne glänzende Krust en bildend. Mit Metall- und Erdmetallsalzen giebt die Lösung dieser Salze sowie auch die alkoholische Lösung der Säure schwerlösliche, fast unlösliche, flockige, amorphe Niederschläge von brauner Farbe.

In alkalischer Lösung wird die Säure durch nascirenden Wasserstoff reducirt. Schüttelt man diese Lösung mit Natriumamalgam, so tritt Entfärbung ein und Säuren fällen nun farblose Flocken. In Berührung mit der Luft stellt sich die braune Farbe der Flüssigkeit äusserst schnell wieder her. Die Säure schmilzt über 110° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Kohleabscheidung. Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Säure gab:

I. aus 0,2982 Grm. Substanz
0,8259 CO_2 = 0,22525 C = 75. 53%
0,1187 H_2O = 0,01319 H = 4. 42%
II. aus 0,2758 Grm.
0,7559 CO_2 = 0,20615 C = 74. 71%
0,1087 H_2O = 0,01208 H = 4. 37%
III. aus 0,3255 Grm.
0,8983 CO_2 = 0,245 C = 75. 27%
0,1303 H_2O = 0,01448 H = 4. 45%

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$
C — 75. 17%	C 20 — 240 — 75. 47%
H — 4. 42%	H 14 — 14 — 4. 40%
O — 20. 41%	O 4 — 64 — 28. 13%
100. 00	318 — 100. 00

Das Silbersalz der Säure, durch Fällung aus der alkoholischen Säurelösung mit Silbersalpeter dargestellt, gab aus

0,1091 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,0431 Ag = 39. 50%

C_{20} H_{12} Ag_2 O_4 verlangt 40. 60% Silbergehalt.

Ein Bleisalz, durch Fällung der alkoholischen Säurelösung durch alkoholische Bleizuckerlösung erhalten, gab aus

0,3005 Grm. Substanz

0,1502 Pb = 49. 98% Pb

C_{20} H_{11} Pb_3 O_4 verlangt 49. 65% Pb

Ein anderes Salz, ebenfalls aus alkoholischer Säurelösung durch Bleizuckerlösung aber unter Essigsäurezusatz dargestellt, ergab aus

I. 0,3267 Grm.

0,1883 PbO SO_3 = 0,1293 Pb = 39. 39% Pb

II. 0,2763 Grm.

0,1611 PbO SO_3 = 0,11005 Pb = 39. 85% Pb

Im Mittel gefunden	Für C_{20} H_{12} Pb_2 O_4 berechnet
39. 62%	39. 57% Pb

Die gefundenen Zahlen stehen in ziemlicher Uebereinstimmung mit den berechneten; ich kann mir jedoch nicht verhehlen, dass diese Uebereinstimmung nicht genügt zu endgültigen Schlüssen über die Constitution dieses Körpers. Es wird dazu eine eingehendere Untersuchung desselben erforderlich sein und es wird bei Gelegenheit des weitern Studiums des Dinaphtyls, bei dessen zweckmässigster Darstellungweise derselbe ja als Nebenproduct erhalten wird, dazu Veranlassung geboten sein.

Ich habe versucht, ob derselbe sich vielleicht aus Dinaphtyl durch Sauerstoffaddition erhalten lasse. Oxydationsmittel, wie die beschriebenen, führen dasselbe jedoch in Phtalsäure über und es ist keine Bildung eines Zwischenproducts hierbei bemerkbar.

Ich will hier noch eines Körpers Erwähnung thun, welchen man erhält, wenn man die ätherische Lösung der rothen Harzmasse, welche neben dem Dinaphtyl entsteht, mit wässrigem Amoniak und die abgehobene ätherische Lösung dann mit Luft durchschüttelt. Es fällt alsdann aus ihr, deren Farbe sich hierbei aus gelb in grün ändert, der Körper in Flocken von schön rein grüner Farbe aus, welche durch Filtration von Aether getrennt und mit Alkohol ausgewaschen werden. Der so erhaltene Körper ist stickstoffhaltig (entwickelt mit Natronkalk erhitzt Ammoniak) ist vollständig amorph, in Alkohol und Aether nicht, in Schwefelkohlenstoff äusserst leicht mit schön dunkelgrüner Farbe löslich. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt er als dunkelgrüne, durchscheinende Masse zurück. Eine Lösung von Natronlauge, Traubenzucker und Alkohol, wie man sie zur Reduction des Indigs anwendet, nimmt den Körper ohne Ammoniakentwickelung unter Entfärbung auf. Setzt man diese Lösung der Luft aus, so färbt sie sich sofort wieder grün und scheidet grüne Flocken aus. Verdünnt man dieselbe mit Wasser und schüttelt mit Luft, so erhält man den Körper wieder in früherer Menge und Farbe.

Die Menge, in welcher ich dieses Körpers habhaft werden konnte, war zu keinen weiteren Untersuchungen zureichend.

Anderweitige Darstellungsweise des Dinaphtyls.

War der erhaltene Kohlenwasserstoff Dinaphtyl, so musste derselbe Körper erhalten werden aus Bromnaphtalin $C_{10} H_7 Br$. und Chlornaphtalin $C_{10} H_7 Cl$. durch Einwirkung von Natrium ganz analog wie Fittig das Diphenyl aus Brombenzol erhalten.

Auf eine ätherische Lösung von Bromnaphtalin ist Natrium selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung.

Käufliches Benzol, dessen Siedepunkt über dem Schmelzpunkt des Natriums liegt, leistet als Lösungsmittel bessere Dienste. Erhitzt man diese Lösung mit Natrium zum Sieden, so überzieht sich das Natrium mit einem dunkelbraunen Ueberzuge, welchen man durch Schütteln von Zeit zu Zeit vom geschmolzenen Natrium ablöst. Behält dasselbe eine blanke Oberfläche, so ist die Reaction beendet. Es hat sich eine grosse Menge des dunkel gefärbten Ueberzuges gebildet und man trennt denselben von der Lösung durch Filtration. Der Rückstand, den man nach dem Abziehen des Benzols erhält, besteht aus einem Gemisch von Dinaphtyl und etwas Naphtalin aus der Bromverbindung stammend. Ersteres wird daraus durch Krystallisation aus Alkohol rein erhalten.

Die Menge dieser Verbindung, welche man so erhält ist unverhältnissmässig gering. Es erklärt sich dieser Umstand bei der Untersuchung des braunen Ueberzuges. Dieser ist jedoch gemischt mit einer Menge kleiner Natriumkügelchen; und kann man auch die grösseren mechanisch davon trennen, so bleibt doch zur Scheidung des Restes kein anderes Mittel als den Körper in wasserfreien Alkohol einzutragen, das entstandene Natriumaethylat mit Wasser zu zersetzen und die mit Säure neutralisirte Lösung von dem nun pulverförmig gewordenen Producte abzufiltriren. So erhalten stellt dasselbe ein chocoladenbraunes Pulver dar, welches aus kleinen Harzkügelchen besteht.

Alkohol löst dasselbe fast gar nicht, Aether mehr, leicht Schwefelkohlenstoff. Fällt man den Körper aus dieser Lösung

durch Zusatz von wenig Aether und viel mehr Alkohol, so erhält man denselben von etwas hellerer Farbe. Diese Färbung ist jedoch nicht abhängig von der Reinheit des Körpers, sondern lediglich von der grösseren oder geringeren Grösse der einzelnen Harzkügelchen, in welchen sich derselbe abscheidet.

Eine Elementaranalyse des bei 100° C. getrockneten Körpers gab

Aus 0,2016 Grm. Substanz

0,6994 CO_2 = 0,19075 C = 94. 62%

0,1062 H_2O = 0,0118 H = 5. 85%

$C_{20}H_{14}$ oder eine dieser polymeren Verbindung verlangt: 94. 49% C und 5. 51% H.

Da ich vermuthete, dass die energische Reaction hier Veranlassung zur Bildung dieses Körpers und der geringen Ausbeute an Dinaphtyl sei, so versuchte ich die Darstellung des letzteren durch Einwirkung des weniger energisch wirkenden Zinknatriums, fand jedoch, dass diese Legirung selbst in äusserst fein gepulvertem Zustande nicht auf Bromnaphtalin einwirkt, selbst wenn man dasselbe längere Zeit damit zum Sieden erhitzt.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Natrium auf das Naphtalinchlorür bessere Resultate zu erlangen, habe ich auch diese Reaction studirt. Ich fand jedoch, dass Natrium, wie das allerdings zu erwarten stand, weit energischer diese Verbindung angreift. Das Natrium wirkt hier schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ätherische Lösung des Naphtalinchlorürs. Die Lösung erwärmt sich zum Siedepunkte des Aethers und bei dieser Temperatur verläuft die Reaction voll

ständig. Im Verlaufe derselben färbt sich die Flüssigkeit braun und es scheidet sich fortgesetzt ein graubraunes Pulver ab, welches sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit dem aus dem Bromnaphtalin auf gleiche Weise erhaltenen Körper erwies. Die Trennung des Natriums ist hier etwas erleichtert, da dasselbe nicht geschmolzen und der Körper pulverig abgeschieden ist. Die Untersuchung der alkoholischen, von demselben getrennten Lösung zeigte, dass hier nur äusserst wenig Dinaphtyl gebildet wird, fast die ganze Menge des Naphtalinchlorürs ist in jenen polymeren Körper übergeführt.

Obgleich bei der beschriebenen Einwirkung von Natrium auf Bromnaphtalin oder auf die diesem entsprechende Chlorverbindung der durch Oxydation aus Naphtalin in grösserer Quantität erhaltene Körper nur in kleiner Menge entsteht, so dient dieser Umstand in Berücksichtigung der Leichtigkeit, mit der sich mehrere Moleküle solcher Körper im Entstehungsmomente zu einem einzigen Polymeren condensiren, doch zur weitern Bestätigung der Ansicht über die Constitution dieses Körpers, d. h., dass derselbe durch Aneinanderlagerung von

2. $C_{10} H_7$, (als $\left.\begin{matrix} C_{10} H_7 \\ C_{10} H_7 \end{matrix}\right\}$ bildlich ausdrückt) entstanden angesehen werden kann.

Zum Schlusse bemerke ich, dass vorstehend beschriebene Untersuchungen im chemischen Universitäts-Laboratorium in Halle ausgeführt sind. Ich bin erfreut, dem Leiter dieses Instituts, Herrn Professor Dr. W. Heintz an diesem Orte meinen Dank für stets bereitwillig und freundlich gespendeten Rath öffentlich Ausdruck geben zu können.

Halle, April 1867.